N° D'ORDRE :
154

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARIE-LOUISE JUNGFLEISCH
Ingénieur I. C. P.

1re THÈSE. — RÉDUCTION DES MINERAIS DE ZINC A L'AIDE DE CARBURE DE CALCIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1946 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL..... *Président.*
CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
—
1947

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **JUNGFLEISCH.**

Prénom : **Marie-Louise.**

Date de la soutenance : 19 décembre 1946.

Numéro d'ordre : 154.

JUNGFLEISCH (Marie-Louise). — Réduction des minerais de zinc à l'aide de carbure de calcium. — *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 31 p., 1 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1946. N° 154.

JUNGFLEISCH (Marie-Louise). — Réduction des minerais de zinc à l'aide de carbure de calcium. — *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 31 p., 1 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1946. N° 154.

JUNGFLEISCH (Marie-Louise). — Réduction des minerais de zinc à l'aide de carbure de calcium. — *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 31 p., 1 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1946. N° 154.

JUNGFLEISCH (Marie-Louise). — Réduction des minerais de zinc à l'aide de carbure de calcium. — *Paris*, Masson, 1946. In-8°, 31 p., 1 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1946. N° 154.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550026_0044

N° D'ORDRE :
154

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARIE-LOUISE JUNGFLEISCH
Ingénieur I. C. P.

1re **THÈSE**. — RÉDUCTION DES MINERAIS DE ZINC A L'AIDE DE CARBURE DE CALCIUM.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1946 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL..... *Président.*
CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	†	Botanique.
G. JULIA.....	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	†	Minéralogie.
A. DENJOY.....	†	Géométrie supérieure.
L. LUTAUD.....	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	†	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	†	Géologie.
P. PASCAL.....	†	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	†	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
H. BÉGHIN	†	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	†	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.
De BROGLIE.....	†	Théories physiques.
JOB.....	†	Chimie générale.
PRENANT.....	†	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	†	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	†	Physiologie végétale.
GARNIER.....	†	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRES	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	†	Chimie minérale.
LAUGIER.....	†	Physiologie générale.
FOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.
M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	†	Hautes températures.
CHAZY.....	†	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	†	Chimie appliquée.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.
LANQUINE.....	†	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	†	Calcul différentiel et intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	†	Mathématiques générales.
CHATTON.....	†	Biologie maritime.
AUBEL.....		Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	†	Botanique.
CABANNES.....	†	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	†	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....		Mathématiques.
CHAUDRON.....		Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	†	Zoologie.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale.
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	†	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	†	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
André CHRÉTIEN..		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	†	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Monsieur le Professeur HACKSPILL

Membre de l'Institut.

RÉDUCTION DES MINERAIS DE ZINC A L'AIDE DE CARBURE DE CALCIUM

Par Mlle Marie-Louise JUNGFLEISCH

AVANT-PROPOS

M. le professeur Hackspill, membre de l'Institut, a bien voulu me proposer le sujet de ce travail et me guider de ses conseils. Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie également MM. Champetier et Chrétien qui me font l'honneur de faire partie de mon jury.

Je dois à l'amabilité de M. Bardet les analyses spectrographiques de mes échantillons de zinc et je tiens à remercier également MM. Cueilleron et Besson qui m'ont aidée de leurs conseils.

Les différents minerais utilisés m'ont été aimablement fournis par la Société des Minerais et Métaux et la Société des Mines du Blaymard.

INTRODUCTION

La métallurgie du zinc en se développant a beaucoup évolué ces dernières années. La production annuelle mondiale de ce métal dépassait avant la guerre le million et demi de tonnes et les Etats-Unis premiers producteurs ont beaucoup contribué à la mise au point des procédés qui sont de trois sortes :

Thermiques ou par voie sèche,

Electrolytiques ou par voie humide,

Electrothermiques.

Nous allons examiner rapidement les avantages et inconvénients de chacun d'eux afin de pouvoir les comparer au procédé étudié ici.

Métallurgie thermique

Les minéralogistes ont distingué et étudié un grand nombre d'espèces minérales contenant du zinc. Les métallurgistes classent en deux catégories seulement les minerais exploitables :

1° Les blendes qui comprennent tous les minerais sulfurés;

2° Les calamines ceux qui sont oxydés, smithsonite CO_3Zn ou calamine proprement dite SiO_4Zn_2, H_2O.

Ces dernières sont tout d'abord calcinées à 300° afin d'éliminer l'eau et l'anhydride carbonique qu'elles contiennent avant de les réduire. Les blendes pulvérisées sont grillées et transformées en oxyde selon la réaction :

(1) $$SZn + 1{,}5O_2 + 6N_2 \rightarrow ZnO + SO_2 + 6N_2.$$

Il faut opérer à 900° au minimum pour être certain de décomposer le sulfate de zinc qui, au-dessous se forme avec facilité. Bien que la réaction soit fortement exothermique, la chaleur dégagée ne suffit pas pour maintenir la température au degré voulu. On comptait autrefois une dépense de 120 kg. de houille par tonne de blende grillée. Cependant on a pu mettre au point en particulier aux Etats-Unis (New-Jersey C°) un système de récupération permettant de chauffer les fours avec une faible consommation de combustible. De longues études du grillage de la blende ont permis de le pratiquer dans des fours continus. L'anhydride sulfureux est condensé sous forme d'acide sulfurique dont la vente en Belgique, avant la guerre, ne couvrait pas toujours les frais de grillage.

L'oxyde de zinc, volatil, est entraîné par les gaz de la réaction et même après un dépoussiérage électrique, on compte une perte minima de 5 o/o en zinc qui a pu être réduite à 2 o/o dans les installations modernes.

La réduction de l'oxyde s'effectue à l'aide de carbone selon :

(2) $$ZnO + C \rightleftarrows Zn + CO - 53{,}3 \text{ calories}$$

réaction réversible, endothermique dans le sens de la formation de zinc. En élevant la température à un degré suffisant, on doit opérer la réduction. C'est bien ce qui se produit déjà aux environs de 1 000° mais à cette température, le métal est à l'état de vapeur et on ne peut songer à le rassembler au fond d'un creuset comme cela se pratique pour presque toutes les métallurgies.

Jusqu'à ces dernières années, le mercure et le zinc étaient les seuls métaux obtenus par condensation de leur vapeur; il faut y ajouter aujourd'hui le magnésium qui est de plus préparé dans le vide. En ce qui concerne le zinc, Bodenstein (1) a montré que la réduction de l'oxyde par le carbone est une réaction réversible et que pour chaque

température s'établit une tension fixe de la phase gazeuse constituée par des volumes égaux de vapeur de zinc et d'oxyde de carbone. Cette pression atteint une atmosphère à 780°, mais l'équilibre n'est établi qu'au bout de plusieurs jours. Dans la pratique, il faut chauffer beaucoup plus haut, parfois à 1 500°. En même temps de l'oxyde de carbone se décompose suivant l'équation :

$$(3) \qquad 2CO \rightleftarrows CO_2 + C + 38{,}4 \text{ calories}$$

de sorte que l'on se trouve en présence de plusieurs équilibres superposés parmi lesquels il n'est pas facile de se reconnaître.

Le procédé thermique appliqué sous cette forme présente de nombreux inconvénients. Tout d'abord il est grand consommateur de charbon, ensuite la condensation du zinc se fait mal, en partie sous forme de poussières métalliques et d'oxyde qui se forme dès que les gaz renferment 5 à 6 o/o d'anhydride carbonique. On peut en récupérer une partie mais il faut compter 10 o/o de perte au minimum.

Enfin on n'est jamais parvenu à opérer la réduction de l'oxyde dans des appareils de grandes dimensions. On en est resté aux cornues belges contenant 30 à 40 kg. de charge ou aux moufles de Silésie dont la capacité ne dépasse guère 100 kg. On réunit un grand nombre de ces appareils dans un même four chauffé au gaz avec récupération. Les fours Siemens à inversion de l'usine de Duisbourg-Manheim contiennent chacun 216 creusets chargés à 60, 65 kg. de blende grillée pour 25 kg. de charbon et la production quotidienne de zinc 99,9 après raffinage atteint 20 tonnes. De cette division de la matière en de nombreux récipients résulte une grande dépense de main-d'œuvre, d'abord pour la construction des cornues, ensuite pour leur chargement, leur surveillance et leur déchargement.

Plusieurs ingénieurs ont tenté de prendre le procédé continu. Il convient de citer dans cet ordre d'idées les intéressants travaux de M. Dony-Hénault et de ses collaborateurs. Le savant belge travaille en circuit fermé réduisant l'oxyde de zinc par l'oxyde de carbone. La vapeur de zinc entraînée se condense sous la forme liquide et le mélange gazeux oxyde de carbone-anhydride carbonique passant sur du charbon incandescent est ramené à l'état d'oxyde de carbone et utilisé pour la réduction d'une nouvelle quantité d'oxyde de zinc.

L'inconvénient principal du dispositif est la nécessité de maintenir le rapport oxyde de carbone sur anhydride carbonique à une valeur très élevée, faute de quoi le métal s'oxyde partiellement et se condense sous forme de poussière.

Le zinc brut contient comme impuretés le plus souvent du plomb, du fer et de l'oxyde de zinc parfois même de l'arsenic et du cadmium. On le purifie par fusion au four à réverbère à sole inclinée ou par distillation.

Méthodes électrolytiques

Elles sont plus récentes que les précédentes et se sont beaucoup développées aux Etats-Unis où elles ont été très soigneusement étudiées. Nous n'en donnerons donc que le principe.

Le minerai grillé, contenant surtout de l'oxyde de zinc, est traité dans le procédé Winnington par une solution de chlorure de calcium et un courant d'anhydride carbonique afin de dissoudre le zinc sous forme de chlorure :

$$(4) \qquad ZnO + Cl_2Ca + CO_2 \rightarrow CO_3Ca + ZnCl_2.$$

On filtre et soumet la solution de chlorure de zinc à l'électrolyse. On obtient un zinc pur à 99,9 o/o mais spongieux et qu'il faut refondre.

Le procédé Höpner utilise des pyrites zincifères contenant 10 à 20 o/o de zinc. On grille à 500° environ un mélange pyrites-chlorure de sodium et le sulfure de zinc est transformé en sulfate qui réagit sur le chlorure selon la réaction :

$$(5) \qquad SO_4Zn + 2NaCl \rightarrow SO_4Na_2 + ZnCl_2.$$

On élimine le sulfate de sodium par cristallisation en refroidissant la solution vers 5° ou 6°. Il en reste une partie en solution ainsi que des sels de fer et de manganèse que l'on précipite par chauffage avec une solution d'hypochlorite de chaux.

La solution est soumise à l'électrolyse. Les cellules utilisées sont séparées par des diaphragmes formés par de la mousseline recouverte de silice. On électrolyse sous 3 volts 1/2 et 100 ampères par mètre carré.

Le procédé Harz utilise également des minerais pauvres en zinc (16 o/o) que l'on soumet à un grillage ménagé pour obtenir le sulfate. On le purifie en éliminant le fer et cristallise par refroidissement puis électrolyse la solution de sulfate.

Ces opérations sont assez délicates. Il faut employer des solutions pures et par conséquent des minerais de composition bien déterminée. Elles sont plus coûteuses que celles de la métallurgie thermique. La consommation de courant est élevée, on compte 4 000 kilowatts-heure par tonne de zinc. Leur avantage est de conduire directement à un métal très pur.

Méthodes électrothermiques

Un certain nombre de procédés utilisent le chauffage électrique. Dans la plupart des cas la température dépasse 1 000° et les difficultés de condensation du métal sont très grandes. Le procédé Gustave Laval a cependant été appliqué en Suède.

Dans les fours Cote et Pierron (Pau), on réduit, vers 1 000°, le sulfure de zinc par le fer selon la réaction :

$$ZnS + Fe \rightarrow FeS + Zn. \quad (6)$$

Le mélange blende-tournure de fer est placé entre les pôles d'un arc électrique. Il y a fusion et le plomb reste au fond du creuset, ensuite le sulfure de fer et la scorie surnagent.

Le zinc au contraire distille, on le condense et le fait ruisseler à l'état liquide. Il faut 900 kg. de fer par tonne de zinc. La condensation de la vapeur est difficile à obtenir sans altération et le fait qu'elle soit toujours incomplète semble avoir fait renoncer à ce procédé.

Un certain nombre de méthodes permettant comme cette dernière de réduire directement les sulfures ont été proposées soit qu'il s'agisse d'une réduction par le calcium, soit par le carbure de calcium, soit par l'hydrogène ou des gaz réducteurs.

Procédés de réduction directe des minerais de zinc

1° *Par des gaz réducteurs.* — En dehors des travaux déjà signalés (Dony-Hénault (2) et Decroly (3)) sur la réduction de l'oxyde de zinc à l'aide d'oxyde de carbone ou par le gaz naturel selon la réaction :

$$ZnO + CH_4 \rightarrow Zn + CO + 2H_2 \quad (7)$$

d'après Candea et Kühn (4), R. S. Dean (5), Maier (6) ont étudié la réduction directe de tous les minerais même sulfurés par des gaz.

K. Friedrich (7) a proposé l'emploi d'hydrogène ou de gaz à l'eau pour réduire directement la blende à 1 000° ou 1 100° selon l'équilibre :

$$ZnS + H_2 \rightarrow Zn + H_2S \quad (8)$$

que l'on déplace dans le sens de la formation de zinc en fixant l'hydrogène sulfuré par de la chaux.

Lorsqu'il s'agit de minerais oxydés (carbonates, silicates), on peut utiliser le gaz à l'eau, le gaz d'éclairage, le méthane du gaz naturel froid ou chaud selon L. Silberstein (8).

2° *Par le carbone en ajoutant un fondant.* — L'addition d'un fondant tel que l'oxyde de fer (minerai) ou la chaux permettrait d'après Biewend (9) et Grauman (10) d'éviter le grillage préalable des blendes.

De même Därmstäter (10) et Brown Oerslerle (11) ont proposé de réduire au four électrique le mélange blende-chaux-charbon d'après la réaction :

$$2ZnS + 2CaO + 7C \rightarrow 2Zn + 2C_2Ca + 2CO + CS_2. \quad (9)$$

Mais M. A. Johnson a montré que le procédé n'était pas économique.

3° *Par le calcium métallique.* — P. Alexander (13) avait proposé de réduire le sulfure par du calcium métallique finement pulvérisé et exempt d'oxyde. Des barres de calcium seraient déposées dans un récipient cylindrique chauffé électriquement et on porterait au rouge en présence d'hydrogène. Après refroidissement, on broierait le métal et le mélangerait avec le composé à réduire avant de soumettre le mélange à la température de réaction.

Cette fois encore, le procédé n'était pas économiquement applicable.

4° *Par le carbure de calcium.* — En 1910, A. Van Casteel (14) avait pensé réduire l'oxyde de zinc par le mélange carbone-carbure alcalino-terreux, le carbure seul donnant une réaction trop brusque pour obtenir une bonne condensation du zinc. Deux ans plus tard, R. Von Zelewski (15) étendait l'emploi du carbure au cas de la blende proposant d'opérer dans de grands moufles en maçonnerie chauffés électriquement. Le procédé ne reçut cependant pas d'application pratique, le carbure de calcium étant à cette époque encore peu utilisé.

En 1926, Witteck (16) suggérait également de réduire les minerais de zinc et en particulier les calamines par les résidus de la préparation de la cyanamide soit carbure de calcium et carbone en présence d'azote, d'hydrogène et autres gaz réducteurs.

Sous cette forme, le procédé ne fut pas appliqué mais il est possible d'améliorer les conditions dans lesquelles la réaction doit se produire et de modifier ainsi l'appareillage.

En abaissant la température de distillation du métal, on pourrait faciliter sa condensation et éviter les inconvénients rencontrés jusqu'ici dans beaucoup de composés thermiques ou électrothermiques.

Les métaux volatils peuvent être déplacés de leurs composés binaires en chauffant ces derniers dans le vide avec du calcium métallique (17).

Le carbure de calcium est un composé faiblement exothermique qui, à chaud, se comporte comme un mélange de calcium et de carbone (18).

C'est ainsi que les chlorures alcalins et alcalino-terreux sont décomposés suivant la réaction :

$$C_2Ca + 2ClNa \rightleftarrows 2C + Cl_2Ca + 2Na. \qquad (10)$$

Dans le vide à 800°, le sodium se volatilise seul et peut être recueilli. Les sulfures se comportent en général comme les chlorures.

Si leur métal est volatil, il peut être libéré soit dans le vide, soit dans un gaz réducteur ou inerte. Par exemple, avec la blende :

(11) $SZn + C_2Ca \rightleftarrows SCa + 2C + Zn + 55$ calories environ.

La réaction diffère de celle de la réduction de l'oxyde en ce qu'elle est fortement exothermique.

Dans le vide, la vapeur de zinc est mise en liberté dès la température de 700°. Le métal peut être condensé avec facilité à l'état liquide (Eb. 907°, F. 414° sous 760 mm.).

On peut éviter la formation de poussière. Nous avons donc recherché quelles étaient les meilleures conditions d'obtention du zinc à basse température. Un résumé des principaux résultats a déjà été publié (19).

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS SOUS VIDE

Appareil

Nous avons effectué au laboratoire un grand nombre de préparations de zinc à partir de différents minerais et de carbure de calcium en variant les conditions opératoires. Nous avons utilisé plusieurs fours électriques, construits au laboratoire et permettant d'atteindre des températures variant entre 600° et 1 100°. Ils sont constitués (fig. 1) par un tube de porcelaine T_1 autour duquel on enroule en spirale un fil résistant de nikrome. On l'isole par un ciment spécial au silicate d'alumine, laisse sécher, puis calorifuge par de l'amiante. Enfin une enveloppe extérieure le consolide.

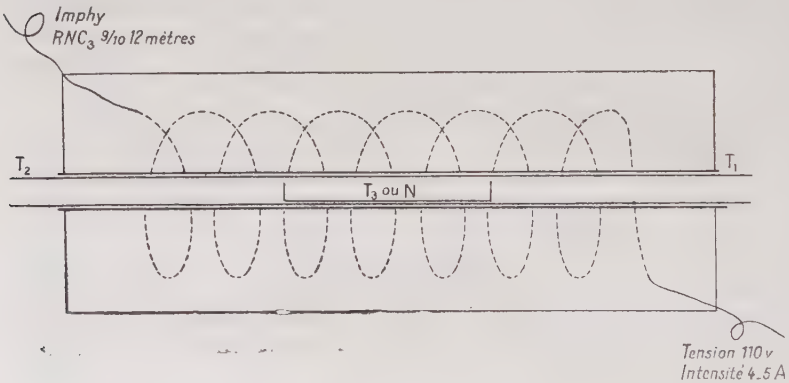

Fig. 1.

La réaction s'effectue dans un tube intérieur de porcelaine T_2 (Pytagoras) faisant 18 mm. de diamètre intérieur et chauffé sur une longueur de 30 cm. Le mélange blende-carbure de calcium est placé dans une nacelle N ou un tube d'acier T_3 selon les cas, de 12 cm. de longueur et contenant au maximum 20 g. de mélange. Dans ces conditions et en plaçant la nacelle au milieu du four, on obtient une température uniforme.

L'un des fours à enroulement de grosse section fonctionnait à l'aide d'un transformateur sur 20 volts et 25 ampères permettant de maintenir une température de 850° avec une puissance d'environ 500 watts. Deux autres fours, branchés directement sur le secteur,

ont été construits pour une température maxima de 1 100° avec 12 m. de fil d'alliage RNC_3 9/10 d'Imphy. La tension aux bornes est de 110 volts et l'intensité varie de 4 à 5 ampères à l'aide d'un rhéostat placé en série dans le circuit du four. Après 1 heure de chauffage sous 4,5 ampères, la température moyenne à l'intérieur du tube T_2 atteint 800°. En ramenant l'intensité à 3,8-3,9 ampères, on la maintient constante. Elle est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique en platine-platine rhodié relié à un milliampèremètre thermique à spot branché sur un accumulateur. Le couple est isolé et protégé par du quartz.

Jusqu'à 1 000°, le système fonctionne sans inconvénient mais aux environs de 1 100°, le quartz des gaines est très vite détérioré par les chauffages successifs (point de transformation du quartz). De plus les tubes de porcelaine ne résistent pas longtemps à ces températures. Mais l'appareillage convient parfaitement lorsqu'on veut obtenir des températures variant entre 700° et 900°. Nous avons dû remplacer un certain nombre de tubes Pytagoras qui à la longue se fondent et ne sont plus étanches.

Dans les premiers essais effectués sous vide, nous avons utilisé des tubes T_2 non en porcelaine mais en pyrex protégés par un enroulement d'amiante pour éviter l'adhérence à chaud à la paroi du four. Ces tubes étaient fermés à l'une des extrémités et reliés d'autre part à une trompe à mercure dont le vide primaire était obtenu à l'aide d'une pompe à palettes.

Le zinc se condensait à la sortie du four sur les parois froides du tube de pyrex formant un miroir métallique, sans dispositif spécial de refroidissement.

Mode opératoire

La blende est finement pulvérisée et parfaitement desséchée. On broie rapidement le carbure de calcium conservé à l'abri de l'humidité dans une boîte en fer et débarrassé de la chaux qui le recouvre extérieurement. On pèse les deux produits le plus vite possible et les mélange par un dernier broyage puis les introduit dans le tube d'acier T_2 à l'intérieur de T_3. On ferme l'appareil, branche le four et fait le vide.

Sous un vide de l'ordre du millimètre de mercure, le zinc commence à distiller entre 700° et 750°.

Après chaque opération, un dosage volumétrique au ferrocyanure de potassium de la solution chlorhydrique de zinc permet de calculer rapidement le rendement en fonction de la quantité de métal introduite sous forme de blende. En effet, les solutions d'ions Zn^{++} (milieu chlorhydrique) donnent quantitativement avec le ferrocyanure de potassium un précipité blanc de ferrocyanure double de potassium

et de zinc $K_2ZnFe(CN)_6Zn_2Fe(CN)_6$. On prépare une solution type de ferrocyanure $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$ et la compare à une solution étalon de zinc. La fin du titrage est observée par formation d'une coloration brune qui se développe lorsqu'on met en présence (méthode à la touche) une goutte de solution contenant une trace de ferrocyanure en excès et une goutte de solution de nitrate d'urane à 15 o/o. Le dosage doit être effectué à chaud (50°) mais sans ébullition (décomposition du ferrocyanure de potassium) et en milieu faiblement acide : neutralisation de la solution plus 3 cm^3 en excès d'acide chlorhydrique pour 300 cm^3 de solution. Il faut éliminer auparavant le fer ferrique par précipitation à l'ammoniaque en milieu tampon de chlorure d'ammonium, le cadmium, l'arsenic en précipitant par l'hydrogène sulfuré en milieu acide, ces impuretés étant les seules nuisibles au dosage que nous ayons rencontrées dans les minerais utilisés. Les blendes sont attaquées d'abord par l'eau régale évaporée doucement jusqu'à siccité puis par l'eau régale additionnée de chlorate de potassium.

Nous avons employé des blendes de différentes origines : blende pure à 63,7 o/o de zinc, blendes de Concilio à 50 o/o ces dernières contenant du fer, blendes de Bretagne contenant du fer et du plomb. L'arsenic s'y trouve également présent (blendes de Concilio) mais en faible quantité.

A la fin de chaque opération, le tube d'acier contient un mélange dans lequel on retrouve l'excès de carbure de calcium, du sulfure de calcium, du charbon divisé.

Il est nécessaire de partir d'un excès de carbure de calcium à cause de son inévitable altération par l'humidité au moment du broyage et de la préparation du mélange. En effet, nous avons constaté en dosant le carbure utilisé par la quantité d'acétylène qu'il est susceptible de fournir qu'il titre, après broyage, environ 80 o/o, 20 o/o étant transformés en chaux. Pour évaluer les pertes au moment de la préparation du mélange carbure-blende, nous avons dosé le carbure seul au moment de son broyage puis au bout de 5 à 10 minutes, temps nécessaire à la préparation du mélange et à son introduction dans le four.

On constate en moyenne 10 o/o de perte après 5 minutes et 20 o/o après 10 minutes. Il faut en tenir compte dans le calcul des quantités utilisées et pour éviter un abaissement du rendement de la réaction employer une fois et demie la théorie.

Cependant, si on opérait sur de grandes quantités, ces pertes seraient à peu près nulles. On effectuerait le broyage du carbure en atmosphère d'azote comme cela se pratique couramment dans l'industrie et ne redouterait aucune altération du carbure au moment de son introduction dans le four. Un excès de 5 o/o serait alors très suffisant.

Il est indispensable de sécher aussi parfaitement que possible l'appareil avant chaque préparation et il est difficile d'éviter, surtout lorsqu'on n'opère pas sous vide, toute trace d'humidité. Au début du chauffage, on observe alors un dégagement d'acétylène facilement caractérisé par formation d'acétylure cuivreux rouge ou de produits de condensation bruns dans l'acide sulfurique mais il cesse au bout d'un quart d'heure de chauffage. Cette altération du carbure pourrait comme les précédentes être évitée.

Résultats expérimentaux

Le tableau I donné page 26 permettra de comparer les résultats des différents cas étudiés.

Les premiers essais qualitatifs ont montré que le zinc commençait à distiller vers 750° (vide de 1 mm.) formant sur les parois froides du tube pyrex un miroir métallique propre avec des cristaux sur la face interne.

Nous sommes ensuite (essai 3) partis des quantités calculées de blende et de carbure de calcium mais le rendement fut très mauvais, une partie du carbure s'étant altérée (voir à ce sujet p. 10). Nous avons donc utilisé un fort excès de carbure soit deux fois la théorie (essai 4) et déplacé les 89 o/o du zinc de la blende. Nous étions en effet partis de 10 g. de blende à 63,7 o/o et avons obtenu 6,15 g. de métal. La température maxima avait été de 1 100° et la température moyenne de 1 000° pendant 2 heures.

L'abaissement de la température à 800° (essai 18) avec la même durée de chauffage n'a donné que 55 o/o du zinc de la blende.

Afin d'accélérer la réaction, nous avons essayé d'ajouter au mélange carbure-blende du chlorure de sodium (F. 801°) qui jouerait le rôle de fondant et faciliterait le contact entre les solides en présence. Le rendement atteignait alors (essai 19) 86 o/o dans les mêmes conditions.

Nous sommes partis pour l'essai 18 d'une quantité de minerai correspondant à 6 g. de zinc. Mais on est limité par le volume de la nacelle lui-même déterminé par les dimensions et le pouvoir calorifique du four. En présence de chlorure de sodium, les quantités de minerais correspondent à 2 g. de métal. Qu'il s'agisse de 2 ou 6 g. de zinc, les résultats sont identiques et dans la suite, lorsque nous avons utilisé des blendes de richesse moyenne (50 o/o de zinc), nous sommes toujours partis de 4 g. de minerai.

L'emploi d'un vide pouvant présenter certains inconvénients pour l'appareillage lorsqu'on opère sur de grandes quantités, nous avons cherché quels étaient les gaz susceptibles d'être utilisés pour constituer une atmosphère inerte ou réductrice.

CHAPITRE II

ESSAIS SOUS HYDROGÈNE

Afin d'obtenir un courant lent d'hydrogène sec et exempt d'oxygène, nous avons fait passer le gaz des bouteilles d'abord sur de l'amiante platinée chauffée par une résistance électrique. Il barbote ensuite dans l'acide sulfurique et pénètre dans le tube laboratoire T'_2 ouvert aux deux extrémités. A la sortie, un barboteur sulfurique assure l'étanchéité du système. Le courant gazeux est réglé très lentement (environ une bulle en 2 secondes). Une nacelle N remplace le tube T_3, sa capacité est la même.

Lorsqu'on n'ajoute pas de chlorure de sodium, au mélange initial, le résidu n'est pas aggloméré, il est pulvérulent et n'adhère pas aux parois de la nacelle. Celle-ci n'est pas altérée par les chauffages successifs, il n'y a pas attaque de l'acier aux températures envisagées : maximum 1 100° et moyenne 800°. Ce détail est intéressant car il permet d'envisager l'emploi de plus grands appareils en acier bien étanches, moins coûteux que les fours à parois de réfractaires et mieux adaptés au chauffage extérieur électrique.

Pour des quantités de chlorure de sodium ne dépassant pas 50 o/o du mélange, le résidu n'est pas fortement aggloméré et dans ce cas encore, on ne constate pas d'attaque de l'acier sauf par abandon à l'humidité atmosphérique entre les expériences.

Comparaison avec les essais sous vide

Dans des conditions analogues à celles des essais sous vide, nous avons constaté que la réaction était plus lente à la pression atmosphérique sous hydrogène. Ce n'est pas surprenant, le vide favorisant la distillation de la vapeur de zinc.

Après 2 heures de chauffage à 1 000° (essai 8), nous n'obtenions que 65 o/o du métal. On pourra comparer aux résultats des essais sous vide figurant dans le tableau I, p. 26. Après 3 h. 30 (essai 10), le rendement n'atteint encore que 75 o/o.

Comme nous l'avons déjà vu, l'addition de chlorure de sodium permet de réduire la durée de chauffage et la température moyenne.

On comparera à ce sujet les essais 41 et 49. Ainsi il suffit de maintenir la température à 825° pendant 3 h. 30 pour obtenir un rendement en zinc de 95 o/o au lieu de 1 000° pendant 3 h. 30 sans chlorure (essai 33).

Dans ces conditions, la condensation du métal est facile; il rencontre immédiatement une zone froide. Un dispositif de refroidissement est placé à la sortie de la nacelle et constitué par une gaine d'acier dans laquelle circule un courant d'eau froide. Le zinc se condense alors à l'état solide et l'on obtient des cristaux brillants et très propres réunis en une masse spongieuse. Sans ce dispositif, le métal se condense à l'état liquide et se solidifie en un globule dense de faible surface. De toute façon, la formation de vapeur divisée est évitée.

L'emploi d'hydrogène comme atmosphère gazeuse a l'avantage d'éviter tout risque d'oxydation du métal mais a l'inconvénient de nécessiter une purification préalable du gaz. Toute trace d'oxygène donnerait naissance à de la vapeur d'eau dans le four et ceci doit être absolument évité. Un certain nombre d'essais : 13, 14, 22, 26, 28, 31 ont donné un mauvais rendement à cause de cette formation d'eau par défaut de purification de l'hydrogène (courant gazeux trop rapide). Un brusque dégagement dû à la combustion explosive de l'hydrogène risque de se produire et nous avons dû plusieurs fois interrompre les préparations à la suite d'une rentrée d'air dans l'appareil. Industriellement, on utilise très souvent l'hydrogène pur et sec et il n'y aurait pas à redouter d'inconvénients.

Nous avons cependant pensé qu'il pourrait être plus avantageux d'utiliser des gaz inertes ou certains mélanges industriels. Tout d'abord il fallait vérifier que les constituants de ces mélanges n'avaient pas d'action nuisible sur les produits de la réaction aux températures envisagées.

CHAPITRE III

UTILISATION DES GAZ INERTES

Azote

Comme dans le cas de l'hydrogène, nous avons fait passer un courant très lent de gaz bulle à bulle. Il provenait des bouteilles sous pression et abandonnait toute trace d'humidité en traversant d'abord plusieurs colonnes desséchantes et barbotant ensuite dans l'acide sulfurique. Les traces d'oxygène sont éliminées par passage sur du cuivre chaud.

La réaction se produit de façon comparable au cas de l'hydrogène. Ainsi (essais 86 et 92) aux environs de 800°, on déplace en 3 h. 30 les 90 à 95 o/o du métal. Ceci montre que l'hydrogène n'intervient pas comme réducteur de la blende à la température envisagée. La référence bibliographique 7 indique une réduction de la blende par l'hydrogène mais à la température de 1 100°.

On pouvait redouter une action de l'azote sur le carbure de calcium. En effet, la cyanamide $(CN)NCa$ se forme par chauffage du carbure de calcium dans un courant d'azote. La réaction 12 est fortement exothermique ; elle se produit entre 700° et 800° et la température monte jusqu'à 1 000° :

$$(12) \qquad C_2Ca + N_2 \rightarrow (CN)NCa + C + 74{,}9 \text{ calories}$$

pour de faibles quantités de produits et à 1 200° lorsqu'on en traite un plus grand volume. Il faut d'ailleurs l'amorcer (résistance spirale chauffée au rouge dans la masse de carbure).

Le milliampèremètre thermique n'accuse aucune élévation de température dans les préparations de zinc sous azote effectuées entre 800° et 850°. Nous avons d'autre part recherché la cyanamide dans le résidu de ces préparations mis en solution dans l'eau. Après avoir éliminé les ions S^{--} par ébullition en présence d'acide chlorhydrique, on neutralise par l'ammoniaque et verse du nitrate d'argent. Le chlorure d'argent (ions Cl^-) du résidu se dissout par formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$, tandis que le précipité argentique jaune de la cyanamide doit apparaître. Mais nous n'avons pu le mettre en évidence.

A une température plus élevée (essais 94 et 96), il ne s'est pas non plus produit de cyanamide mais nous avons relevé la présence de traces de cyanure dans les résidus de ces deux préparations effectuées à 900° et 1 000°. On le caractérise facilement par l'odeur et la formation de bleu de Prusse. Cependant, il ne s'agit que de faibles quantités et le rendement n'est pas diminué.

On peut donc utiliser l'azote sans inconvénients surtout si l'on opère sous pression réduite et aux environs de 800°.

Sur de petites quantités et aux températures de 900° et 1 000° nous n'avons pas constaté de pertes sensibles en carbure. Il est probable que la réaction 11 (p. 7), mettant en liberté une phase gazeuse Zn se produit de préférence à la réaction 12 (p. 14).

Gaz carbonique

Nous avons vu que la réduction de l'oxyde de zinc par l'oxyde de carbone devait être réalisée en maintenant le rapport oxyde de carbone sur anhydride carbonique à une valeur très élevée pour éviter la réaction secondaire :

(13) $$CO_2 + Zn \rightleftarrows ZnO + CO.$$

Effectivement, nous avons constaté une oxydation superficielle du métal préparé en atmosphère de gaz carbonique. Un échantillon de zinc de la préparation 116 (sous anhydride carbonique pur) pulvérulent et apparemment oxydé est lavé à l'aide du mélange carbonate d'ammonium-chlorure d'ammonium-ammoniaque pour dissoudre l'oxyde de zinc. On détermine la fraction oxydée qui atteint 3 o/o. Un deuxième échantillon de la même préparation mais non pulvérulent présente une oxydation inférieure à 0,5 o/o.

Nous avons constaté (essai 115) qu'il se produisait en réalité la réaction :

(14) $$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

remarquant qu'il y avait une augmentation très sensible du débit gazeux entre l'entrée et la sortie du four. Dans ces conditions, il est difficile de préparer des mélanges en proportions bien établies anhydride carbonique-azote par exemple. Nous avons cependant réalisé deux préparations en présence de mélanges : gaz d'éclairage-anhydride carbonique (essai 109) et hydrogène-anhydride carbonique (essai 110), ce deuxième composant n'intervenant que pour une faible proportion de l'ordre de 5 à 10 o/o. Dans ces conditions, le zinc n'est pas sensiblement oxydé.

Les mélanges gazeux tels que le gaz à l'eau, le gaz pauvre, le gaz d'éclairage ne contenant pas plus de 5 o/o d'anhydride carbonique

n'oxyderaient donc pas sérieusement le métal. Si une légère oxydation se produisait (pour une teneur supérieure à 5 o/o) elle ne serait que superficielle et nous avons vu que l'oxydation était négligeable pour du zinc non pulvérulent.

Gaz naturel

Le gaz naturel contient une très forte proportion de méthane (environ 88 o/o pour le gaz de Saint-Gaudens) le reste étant composé de carbures supérieurs et de 3 o/o d'azote. Nous avons vu que certains auteurs avaient envisagé non seulement la réduction de l'oxyde de zinc mais aussi celle du sulfure.

A la température de 800° et dans les conditions habituelles, séchant le gaz sur du chlorure de calcium et du silicagel (essai 118), nous avons déplacé à l'aide du gaz de Saint-Gaudens 12 o/o seulement du zinc d'une blende pure. Nous l'avons également employé en même temps que le carbure (essai 117) mais le rendement n'atteint que 65 o/o.

Etudiant également la réduction de l'oxyde (essai 119) par le gaz naturel sans carbure, nous n'avons obtenu que 45 o/o de zinc alors que dans les mêmes conditions on déplaçait (essai 110) 97 o o du métal de l'oxyde à l'aide de carbure de calcium.

Ces différents résultats montrent que l'emploi du gaz naturel exigerait une température plus élevée que celui du carbure. Les auteurs indiquaient d'ailleurs à propos de la réduction de l'oxyde de zinc par le méthane la température de 900°.

S'il se trouve mélangé à d'autres gaz comme dans le gaz d'éclairage envisagé seulement comme gaz inerte il pourra être utilisé.

Gaz d'éclairage

Le gaz d'éclairage a une composition variable mais les principaux constituants du mélange sont :

Hydrogène	45 à 55 o/o
Méthane	28 à 35 o/o
Oxyde de carbone	5 à 12 o]o
Azote	0,2-3,5 o/o
Vapeur d'eau	2-3 o/o
Ethylène	2-4,5 o/o
Butane	0,01-4 o/o
Ethane-propane	0,1-0,2 o/o
Anhydride carbonique	0,3-4 o/o
Acétylène	0,96-0,1 o/o
Produits absorbables par KOH	1,8-2 o/o
Oxygène	0,04 o/o

La présence d'acétylène avant passage du gaz dans le four se décèle facilement par formation d'acétylure cuivreux rouge.

Le gaz est desséché soigneusement sur potasse, chlorure de calcium et silicagel.

Nous avons comparé le métal obtenu avec ou sans absorption préalable des traces d'oxygène contenues dans le gaz. Dans les deux cas, il est parfaitement propre et non oxydé.

Une diminution du rendement a pu se produire par chauffage incomplet de la nacelle, le mélange n'a pas complètement réagi et cela s'est produit à plusieurs reprises dans d'autres conditions (sous hydrogène par exemple) lorsque la nacelle n'est pas exactement au centre de la zone chaude.

Le gaz d'éclairage convient parfaitement pour maintenir une atmosphère non oxydante dans le four et nous avons obtenu par réduction de la blende (essai 108) un rendement de 95 o/o dans les conditions habituelles.

Si l'on opérait à une échelle industrielle, on pourrait employer le gaz à l'eau dont la composition type est :

Hydrogène	51 o/o
Oxyde de carbone	40 o/o
Anhydride carbonique	3 o/o
Azote	4 o/o

après une dessiccation complète.

De même le gaz pauvre contenant :

Oxyde de carbone	30 o/o
Anhydride carbonique	3 o/o
Azote	67 o/o

ou le gaz mixte pourraient certainement être utilisés.

CHAPITRE IV

EXTENSION AUX MINERAIS OXYDÉS ET SILICATÉS. DEGRÉ DE PURETÉ DU MÉTAL

Les minerais oxydés sont parfois utilisés en métallurgie. La France en possède quelques gisements en Lozère que l'on espère exploiter.

Ils sont généralement constitués par des silicates et des carbonates plus ou moins mélangés.

Nous avons d'abord étudié l'oxyde pur auquel sont ramenés les carbonates par calcination.

Oxydes (zincite)

Facile à réduire et point de départ habituel de la réduction par le carbone, il ne devait pas apporter de difficultés. Nous avons en effet (essai 112) obtenu le rendement maximum un peu plus rapidement qu'avec la blende (essai 41) en réduisant par le carbure de calcium.

Carbonates (smithsonite)

D'abord calcinés à 300°, pour éliminer l'eau et l'anhydride carbonique, les carbonates sont ainsi transformés en oxyde et la réduction par le carbure de calcium s'effectue normalement. Certains essais (109 et 110) ont été troublés par la présence d'humidité, le minerai ayant été incomplètement calciné.

Silicates (calamines)

Les minerais silicatés sont difficiles à réduire par le charbon et encore plus difficiles à réduire par l'hydrogène même à haute température. S'il s'agit d'un silicate amorphe, il devient seulement cristallin.

La réduction par le charbon est beaucoup plus lente que celle de l'oxyde. Ainsi (20) 31 o/o du silicate sont réduits après 30 minutes à 1 070° alors que l'oxyde est réduit complètement dans les mêmes conditions. A 1 120° en 30 minutes, on ne réduit encore que 59 o/o et

à 1 240° 89 o/o. Il faut prolonger le temps de chauffage pendant 4 heures pour obtenir une réduction complète à 1 000°.

De plus, les silicates naturels sont difficilement solubles dans les acides. Nous avons attaqué dans différentee conditions des échantillons d'une calamine de Neyrac. Traitant plusieurs échantillons par l'eau régale à chaud, nous avons obtenu comme teneur en zinc du minerai grillé 36,5 o/o dosant le zinc au ferrocyanure de potassium comme il a été dit plus haut, p. 9. Les échantillons attaqués par l'acide sulfurique soit dilué et froid, soit concentré et froid, soit concentré et chaud contiennent toujours 34,5 o/o de zinc. La calamine étudiée dosée après grillage est un mélange d'oxyde, provenant du carbonate de zinc, soluble dans l'acide sulfurique même dilué et froid et de silicate de zinc insoluble. 5,5 o/o du zinc contenu dans cette calamine sous forme de silicate seraient donc perdus si l'on voulait électrolyser le sulfate après mise en solution du minerai dans l'acide sulfurique.

Les calamines peuvent contenir une très forte proportion de silicate et ne sont alors pratiquement pas utilisées dans les procédés de métallurgie thermique ou électrochimique.

Nous avons d'abord réduit par le carbure de calcium un silicate artificiel obtenu par action d'une solution de sulfate de zinc sur du silicate de soude. On lave et calcine le précipité que l'on analyse après fusion alcaline sodico-potassique, l'attaque par les acides s'étant comme dans le cas des silicates naturels révélée incomplète.

Le silicate d'une première préparation contenait des impuretés (silice) et seulement 29 o/o de zinc. Nous l'avons cependant utilisé dans l'essai 114 (tableau I). En préparant de nouveau nous l'avons obtenu beaucoup plus pur, il contenait alors 40 o/o de zinc (essai 111).

La réduction du silicate de zinc précipité a été obtenue dans les mêmes conditions que celle des blendes (essais 111 et 115) avec seulement 30 minutes de plus que pour l'oxyde réduit en 3 heures alors que par le charbon il fallait 8 fois le temps de chauffage de l'oxyde.

Nous avons opéré non seulement sur du silicate artificiel mais sur des minerais silicatés : calamines du Blaymard à 36,5 o/o de zinc et 28 o/o de silice. Traitées sous gaz d'éclairage et en présence de chlorure de sodium, elles sont complètement réduites dans le même temps que les blendes (essai 121).

Nous voyons l'importance de ces résultats qui montrent l'intérêt que présente la réduction par le carbure de calcium à 800° des minerais silicatés généralement inutilisés cependant communs, et assez riches en zinc.

Degré de pureté du zinc

Les minerais de différentes origines que nous avons traités contenaient comme impuretés :

Minerai	As	Fe	Pb	Autres impuretés
Blende de Concilio .	0,4 o/o	12 o/o		
Blende de Bretagne .		8 o/o	8,20 o/o	
Calamine de Neyrac .	As	Fe	29 o/o	Cu, Mn, Ger, Ni, Al 4 o/o, Ag, Ta-Ba.

Le zinc marchand peut contenir :

Pb + Cd + Cu . .	1 o/o	
As + Sb + S . .	0,1 o/o	
Cd.	0,5 o/o	
	1,6 o/o	soit 98,4 o/o de zinc

Une teneur en plomb supérieure à 1,5 o o le rend inutilisable sous forme de laitons. De même la teneur en cadmium ne doit pas dépasser 0,5 o/o pour la préparation du blanc de zinc.

Le zinc électrolytique ne contient que des traces de plomb mais la métallurgie thermique fournit un zinc souillé de plomb, fer, arsenic non marchand qui doit être raffiné par fusion ou distillation.

Analyse quantitative des échantillons de zinc préparés

Un certain nombre d'échantillons de zinc obtenus dans des conditions différentes ont été pesés, mis en solution et dosés potentiométriquement au ferrocyanure de potassium en présence de ferricyanure après élimination des impuretés.

La précision du dosage ne peut dépasser 0,5 o/o.

Nous avons trouvé les résultats suivants : sur un échantillon de la préparation 116 non pulvérulent effectuée sous anhydride carbonique à partir d'une blende contenant 12 o/o de fer et 0,4 o/o d'arsenic : 100 o/o.

Sur un échantillon de la préparation 64 obtenu sous hydrogène à partir du même minerai : 100 o/o.

Un échantillon de la préparation 7 encore sous hydrogène à partir de blende pure : 100 o/o.

Un échantillon de la préparation 17 sous vide à partir de blende de Concilio : 100 o/o.

Enfin un échantillon de la préparation 121 sous gaz d'éclairage à partir de calamine de Neyrac : 99,4 o/o.

En admettant l'erreur maxima sur les dosages, le zinc serait donc

environ à 99,5 o/o lorsqu'il provient de la réduction des blendes contenant fer et arsenic et 98,9 o/o lorsqu'il provient d'une calamine chargée d'impuretés, en particulier de plomb.

Nous n'avons pu déterminer le degré de pureté du zinc avec une plus grande précision car il faudrait pour cela doser chaque impureté sur des échantillons beaucoup plus importants.

Recherche chimique et spectrographique des impuretés

a) *Cadmium.* — Comme ses constantes physiques le laissaient prévoir (F. 320°, E. 720°), le cadmium a distillé avec le zinc et nous l'avons facilement identifié par son sulfure.

b) *Arsenic.* — Il se sublime très facilement. Nous avons réduit des blendes contenant de l'arsenic et même ajouté des quantités importantes de sulfure d'arsenic (essais 67 et 69) mais en aucun cas nous n'avons pu le mettre en évidence dans le zinc, par précipitation d'arséniomolybdate alors que nous l'avons trouvé dans le résidu où il reste au moins partiellement fixé à l'état d'arséniure se condensant d'autre part dans une région différente de celle du zinc lorsqu'il est en grande quantité, comme nous avons pu le constater.

Les analyses spectrographiques ont confirmé que le zinc ne contenait pas d'arsenic même pour une teneur en arsenic du mélange à réduire voisine de 5 o/o (échantillon 67).

c) *Fer.* — Nous avons réduit des minerais riches en fer (voir p. 20) et n'avons pu le caractériser chimiquement (bleu de Prusse) dans le zinc, le mettant au contraire en évidence dans le résidu.

Spectrographiquement, on a pu observer des traces de fer en particulier sur un échantillon de l'essai 122.

d) *Plomb.* — Nous avons employé des minerais riches en plomb (voir p. 20) et constaté qu'il restait à l'état métallique dans le résidu. Nous avons tenté de le rassembler mais il se trouve mélangé à des chlorures et sulfures alcalins et alcalino-terreux et attaque l'acier, si on élève la température au-dessus de 900°. On pourrait cependant le récupérer facilement en chauffant le résidu en atmosphère non oxydante (E. 1 500°) pour le distiller mais dans du graphite par exemple.

L'analyse spectrographique a montré des traces de plomb de l'ordre de 1 p. 10 000 dans le zinc.

e) *Traces d'impuretés diverses.* — En lumière rouge on a pu déceler des traces de sodium et en lumière ultra-violette des traces de Ag, Al, Sn 1/1 000 (blende, 67).

CHAPITRE V

RÉCUPÉRATION DU SOUFRE

Lorsque les minerais traités sont des blendes, le soufre qu'elles contiennent reste dans le résidu sous forme de sulfure de calcium (dans le cas où l'on n'ajoute pas de fondant). Celui-ci peu soluble dans l'eau sera difficilement séparable de la chaux provenant du carbure de calcium en excès. Si l'on veut appliquer le procédé Chance pour le transformer en hydrogène sulfuré par action d'un courant d'anhydride carbonique, il en faudra donc une quantité supplémentaire pour neutraliser la chaux. C'est pourquoi nous avons tenté de transformer ce sulfure de calcium en sulfure de sodium soluble en ajoutant au mélange initial du chlorure de sodium.

Comme nous l'avons vu celui-ci a l'avantage de faciliter par sa fusion le contact entre les produits mis en présence. Les chlorures alcalins sont hygroscopiques et doivent être fondus avant usage. Le chlorure de potassium (essais 62, 64, 79, 85, 93, 102) s'altère rapidement et le rendement (essais 62, 64) peut s'en trouver diminué. Utilisé immédiatement après fusion, il donne cependant de bons résultats.

Il en est de même du chlorure de lithium (essai 89).

Le moins hygroscopique et le plus répandu des chlorures alcalins ClNa est le plus avantageux à employer. Nous pouvions le conserver après fusion dans un dessiccateur en le gardant parfaitement sec.

A la réaction (11) entre la blende et le carbure de calcium se superposent les réactions :

(15) $\quad ClNa + C_2Ca \rightarrow 2Na + Cl_2Ca + 2C$

(16) $\quad SZn + 2Na \rightarrow Zn + SNa_2.$

Nous devons donc obtenir un mélange de sulfure de calcium peu soluble et de sodium soluble dans l'eau. Les résultats obtenus confirment cette hypothèse.

Teneur en soufre des blendes

Afin de pouvoir déterminer le rendement des opérations de récupération du soufre, nous avons tout d'abord analysé les blendes employées.

Par attaque à l'eau régale et précipitation au sulfate de baryum (tableau II), on obtient en moyenne 26 o/o de soufre. De même si l'on fait une attaque à l'eau régale suivie d'un dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé à l'iode, on obtient 27 o/o. Ces chiffres représentent le soufre dit soluble dans les acides.

Une fusion alcaline au mélange carbonates-chlorate sodico-potassique permet un dosage du soufre total de la blende et l'on obtient cette fois (tableau II) 32 o/o comme teneur en soufre du minerai utilisé (blende de Concilio à 50 o/o de zinc). Il faut maintenir 30 minutes à la fusion et avoir soin de recouvrir le mélange minerai fondant : $CO_3Na_2 — CO_3K_2 — ClO_3K$ d'une couche de fondant (au total cinq fois le poids du minerai). Ainsi l'attaque est elle complète sinon nous n'arrivions qu'à 25 ou 26 o/o de soufre comme dans le cas de l'attaque, à l'eau régale.

Récupération de SH_2 sur des solutions SCa-SNa_2

Les solutions de sulfures à traiter pour la récupération du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré étaient d'abord préparées de la façon suivante : un poids connu de résidu de préparations effectuées en présence de chlorure de sodium est dissous par épuisement à l'eau. On décante sur filtre plusieurs fois puis ajuste la solution à 1 000 cm^3. On prélève ensuite un volume connu de cette solution et le soumet à un dosage des sulfures solubles. Pour cela, il suffit de la faire couler lentement d'une burette dans un volume connu de solution acide d'iode N/10. Au fur et à mesure de sa formation, l'hydrogène sulfuré qui prend naissance en milieu acide réagit sur l'iode selon :

(16) $$SH_2 + I_2 \rightarrow 2IH + S$$

ou :

$$S^{--} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_0.$$

L'excès d'iode est titré à l'hyposulfite selon la réaction bien connue :

(17) $$I_2 + 2S_2O_3Na_2 \rightarrow S_4O_6Na_2 + 2INa$$

ou :

$$I_2 + 2S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2I^-.$$

Nous prélevons une deuxième prise de solution de sulfure et la soumettons à un courant d'anhydride carbonique. L'hydrogène sulfuré déplacé est titré par l'iode et l'on obtient ainsi les 95 o/o du soufre des sulfures.

Mais la méthode de préparation des solutions à l'air entraîne une perte très sensible en hydrogène sulfuré par oxydation à l'air avant les dosages. En effet, nous n'avons jamais déplacé plus de 40 o/o du

soufre de la blende à l'état d'hydrogène sulfuré au lieu de 20 o/o sans addition de chlorure (SCa seul transformé en hydrogène sulfuré et peu soluble).

Nous constations toujours un dégagement d'hydrogène sulfuré à la mise en solution aussi avons nous dans la suite préparé différemment les solutions.

Un poids connu de résidu était introduit dans une fiole jaugée de 1 000 cm^3 et on ajustait avec de l'eau bouillie puis bouchait immédiatement. Le mélange agité de temps en temps pendant au moins une demi-journée était ensuite abandonné au repos et décanté. On prélevait un volume connu de solution et la soumettait à un courant d'anhydride carbonique. Au lieu des 40 o/o obtenus précédemment ce sont en moyenne les 63 o/o du soufre des blendes (tableau III) qui ont été ainsi récupérés à l'état d'hydrogène sulfuré.

Les dosages d'hydrogène sulfuré par l'iode donnent de bons résultats si l'on opère en milieu acide. Sinon la réaction :

(18) $$4I_2 + S^{--} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{--} + 8I^- + 8H^+$$

se superpose à la réaction 17 faussant les résultats comme nous l'avons constaté lorsque la solution d'iode était insuffisamment acidifiée.

Récupération de SH_2 sur des suspensions

La récupération de l'hydrogène sulfuré sur des solutions décantées ne permet pas de transformer la forte proportion de sulfure de calcium restée insoluble. Aussi avons nous traité par l'anhydride carbonique non plus des solutions mais des suspensions. Celles-ci sont préparées par pesée d'un poids connu de résidu additionné d'eau bouillie que l'on introduit directement dans le flacon servant au barbotage de l'anhydride carbonique. On bouche immédiatement, agite de temps en temps pendant au moins 3 heures puis fait passer le courant gazeux.

Le pourcentage en soufre récupéré variables suivant les résidus traités atteint 79 et au minimum 65 o/o. Si on compare les résultats correspondant à une même préparation (96) sur solution décantée ou sur suspension, on voit qu'ils sont respectivement 59 et 73 o/o de soufre récupéré.

Ceci montre que dans le dernier cas, le sulfure de calcium non dissous est intervenu. En effet en présence de l'hydrogène sulfuré libéré par l'action de l'anhydride carbonique sur le sulfure de sodium dissous, il est transformé en sulfhydrate soluble suivant la réaction :

(19) $$SCa + SH_2 \rightarrow (SH)_2Ca$$

et décomposé par l'anhydride carbonique d'après :

(20) $$(SH)_2Ca + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2SH_2 + (CO_3H)_2Ca.$$

C'est le principe du procédé Chance et Claus tel qu'il a été longtemps appliqué à la récupération de l'hydrogène sulfuré à partir des charrées de soude (usine de Saint-Fons).

Nous voyons donc qu'appliqué à des suspensions il permet de récupérer environ 80 o/o du soufre des blendes sous forme d'hydrogène sulfuré.

Nous avions d'abord pensé que la présence de chaux provenant du carbure de calcium en excès pourrait être gênante nécessitant une quantité supplémentaire d'anhydride carbonique. Mais nous avons vu (p. 10) que dans d'autres conditions on pourrait facilement éviter cet inconvénient.

Récupération a l'état de soufre

Nous avons cherché à vérifier les résultats précédents en recueillant non plus l'hydrogène sulfuré gazeux mais du soufre. Pour cela on fait passer l'hydrogène sulfuré dégagé sur une colonne de charbon actif imprégné d'oxyde de fer puis extrait le soufre formé par un solvant minéral ou organique que l'on évapore ; on pèse enfin le soufre ainsi obtenu.

Le solvant minéral le plus commun est le sulfure d'ammonium qui dissout le soufre avec formation de polysulfures jaunes. Il faut l'utiliser fraîchement préparé car il se décompose spontanément à l'air et les poids de soufre récupéré seraient excessifs.

L'hydrogène sulfuré dégagé par barbotage d'anhydride carbonique dans les suspensions de sulfures SNa_2 — SCa est envoyé sur une colonne de charbon actif à l'oxyde de fer. Par épuisements successifs au sulfure d'ammonium à l'abri de l'air (sous azote) on extrait le soufre puis évapore le solvant. Mais il s'est toujours produit une altération du sulfure d'ammonium et les résultats étaient beaucoup trop élevés (tableau V). Si au lieu de travailler sous pression d'azote, on aspirait au contraire le liquide sous vide, il y avait encore oxydation au moment où l'on transvasait pour distiller.

Au laboratoire, on opère sur de petites quantités et peut difficilement établir une circulation continue du liquide à l'abri de l'air mais cela se pratique très couramment dans l'industrie (désulfuration des gaz sur charbon actif). Nous avons préféré utiliser le sulfure de carbone comme solvant du soufre.

Nous avons cette fois obtenu des résultats (tableau V) du même ordre de grandeur que ceux du tableau IV et récupéré 85 o/o du soufre contenu dans la blende l'ayant pesé après évaporation du solvant et recristallisation. Nous avons vérifié que le charbon actif était complètement désulfuré après chaque opération par un épuisement total.

Pour récupérer le soufre sur de plus grandes quantités de résidus on pourrait établir un système de circulation du solvant à l'abri de l'air (par pompes) et utiliser sans inconvénients le sulfure d'ammonium. Le chiffre de 85 o/o du soufre de la blende récupérable par un traitement simple et déjà connu montre qu'il serait intéressant d'ajouter ces opérations à la réduction des blendes par le carbure de calcium.

On sait aussi que le sulfure de calcium possède des propriétés anticryptogamiques et que le carbure de calcium peut être utilisé contre le phylloxéra.

Tableau I

Essai	Minerai	Fondant	Température	Temps de chauffage	Atmosphère	Rendement
4	Blende . . . 63,7 o/o	Sans	1 000°	2 h.	Vide 1 mm,	89 o/o
18	»	»	800	»	»	55
19	Blende . . . 50	ClNa	800	2 h. 30	»	86
17	»	Sans	800	2 h. 30	»	66
3	Blende . . . 63,7	Sans	1 000	2 h.	»	12
8	Blende . . . 50	»	1 000	2 h.	Hydrogène	65
10	»	»	1 000	3 h. 30	»	75
41	»	ClNa	805	3 h. 30	»	95
33	»	»	1 000	3 h.	»	94
49	»	Sans	820	3 h. 30	»	40
86	»	ClNa	825	4 h.	Azote	89
92	»	»	800	3 h. 30	»	95
94	»	»	900	3 h. 30	»	94
96	»	»	1 000	2 h. 30	»	95
115	Silicate ppté. 29	»	825	3 h. 45	CO_2	95
118	Blende . . . 63,7	Sans	900	3 h. 30	Gaz naturel	11,5
117	»	ClNa	800	3 h. 30	»	65
108	Blende . . . 50	»	820	3 h. 30	Gaz éclairage	95
113	Blende . . . 63,7	»	820	3 h. 45	»	98
114	Silicate ppté. 29	»	820	3 h. 30	»	32
112	Oxyde. . . . 80	»	800	3 h.	Hydrogène	97
109	Carbonate nat. . . .	»	875	3 h.	Gaz éclairage	83,5
110	Carbonate nat. . . . 77,5	»	830	3 h.	Hydrogène	72
111	Silicate ppté. 40,3	»	800	3 h. 30	Gaz éclairage	98
121	Calamine . 36,5	»	830	3 h. 30	»	96
125	»	»	840	4 h.	»	98
62	Blende . . . 50	ClK	800	3 h. 30	Hydrogène	72
64	»	»	800	3 h. 30	»	59
89	»	ClLi	850	3 h.	»	87
85	ZnO. 80	ClK	800	3 h. 30	»	42
93	Blende . . . 50	»	800	3 h. 30	»	84
79	»	»	830	4 h.	»	78
102	»	»	820	3 h. 30	»	65

Tableau II

Teneur en soufre des blendes.

Attaque	Poids de minerai	Poids	Poids S rapporté à 4 g. de minerai	S o/o
Eau rég.	0,510	SO_4Ba 0,95	1,04	26
»	0,069	$H_2S \rightarrow$ 11,7 cm³ IN/10	1,09	27,2
»	0,10	$H_2S \rightarrow$ 15,8 cm³ IN/10	1	25
F. alc.	0,298	SO_4Ba 0,695	1,28	32,2
»	0,209	0,492	1,28	32,2
»	0,125	0,286	1,21	30,2
»	0,252	0,607	1,31	33,1

moy. 31,9 — 32 o/o

Tableau III

Récupération de H_2S sur des solutions décantées.

Résidu	Temps de mise en solution	Poids S rapporté à 4 g. de minerai	S o/o récupéré
Essai 86	24 heures	0,64	50
» 98	10 jours	0,77	60
» 96	3 jours	0,76	59
» 92	7 jours	0,69	57

moy. 55 o/o

Tableau IV

Récupération de H_2S sur des suspensions.

Résidu	Poids de soufre rapporté à 4 g. de minerai	S o/o récupéré
Essai 97	0,84	65
» 96	0,93	73
» 108	1,03	79

TABLEAU V

Récupération du soufre sur charbon actif.

Résidu	Conditions	Poids de soufre rapporté à 4 g. de minerai	S o/o récupéré
Essai 97	S $(NH_4)_2$ sous N_2	3,7	
» 97	» vide	5,3	
» 97	S_2C air	1,08	84
» 97	»	1,09	86

CONCLUSION

Si nous comparons les quantités de matières premières et les principales données numériques de chaque procédé (1) aux calculs établis dans le cas de la réduction des minerais de zinc par le carbure de calcium, nous pourrons tirer une conclusion de ce travail.

Dans tous les cas nous envisagerons la production de : une tonne de zinc (consommation au mille).

1° *Procédé thermique.*

1,55 tonne de blende théorique,
100 kg. de charbon pour le grillage à 900°,
2 400 kg. de charbon pour la réduction,
soit au total 2 500 kg. de charbon qu'il s'agisse du procédé classique ou de la réduction continue en creuset vertical (New-Jersey C°).
7 à 8 journées d'ouvrier. Rapide usure des creusets.
Température de réduction 1 000° 1 500°.
Silicates difficiles à réduire.
Impuretés : Pb, ZnO, Fe, As, Cd, Al, Ag, Sn.

2° *Procédés électrolytiques.*

1,55 tonne de blende théorique,
1 200 kWh. pour le grillage,
2 900 kWh. pour l'électrolyse.
Préparation délicate des bains à partir de minerais déterminés.
Silicates difficilement solubles.
Obtention directe de métal marchand, 99,9 o/o Zn.

(1) Ces chiffres nous ont été aimablement communiqués par la Faculté des Sciences de Liége. Métallurgie des métaux non ferreux.

3° *Procédés électrothermiques.*

Chiffres mal connus. Consommation très importante en coke.
Procédé Cote et Pierron : 900 kg. de fer. Température 1 000°.
Condensation difficile du métal.

Réduction par le carbure de calcium

a) *Fabrication du carbure de calcium :*
Chaux grasse 1 108 kg. à partir de 2 210 kg. ; de calcaire et 221 kg de coke.
Coke 702 kg. soit au total : 923 kg. de coke.
Electrodes Sörderberg non cuite au coke de pétrole : 3/4 kg.
ou électrodes de graphite : 20 kg.
Courant continu : 3 500 kWh.
Force motrice 5 kWh.
Main d'œuvre 8 heures.

b) *Réduction :*
Blende : 1,55 tonne.
Carbure de calcium : 1 080 kg.
Charbon pour le chauffage 100 kg. (ou chauffage électrique).
Température 800°.
Main d'œuvre réduite et appareils de longue durée.
Utilisation de tous les minerais même silicatés.
Impuretés : Cd, traces Pb, Fe, Al, Ag, Sn.

Nous voyons que la réduction des minerais de zinc par le carbure de calcium s'effectue dans des conditions avantageuses par rapport aux autres procédés car elle permet d'envisager certaines améliorations.

On pourra objecter que la consommation d'énergie électrique pour la préparation du carbure est élevée. Il est possible d'utiliser les pointes saisonnières d'énergie électrique pour en diminuer le prix de revient.

Si le métal obtenu n'atteint pas le même degré de pureté que le zinc électrolytique en particulier dans le cas de minerais contenant du cadmium, il est cependant de qualité nettement supérieure à celle du zinc préparé par réduction à l'aide de carbone, utilisable seulement après purification.

L'addition au mélange à réduire de chlorure de sodium permet d'abaisser la température de réaction et de diminuer le temps de chauffage sans altération notable du métal par entraînement de sodium. Elle a de plus l'avantage de faciliter la récupération du

soufre dans le cas des blendes. En effet la suppression du grillage élimine la possibilité de recueillir l'anhydride sulfureux mais nous avons vu qu'on récupérait 80 o/o du soufre des blendes. Il suffit pour cela de reprendre par l'eau le résidu de la réduction et de soumettre la suspension à un courant d'anhydride carbonique.

Par rapport au procédé thermique, l'abaissement de la température de réduction de 1 000 ou même 1 500 à 800° constitue une amélioration intéressante. On peut envisager l'utilisation d'appareils en acier moins fragiles et le fait que la réaction soit exothermique laisse prévoir pour ces appareils la possibilité de dimensions plus grandes. De plus la condensation du métal est beaucoup plus facile à basse température et les pertes dues à l'oxydation de la vapeur divisée sont supprimées. L'utilisation du vide ou d'une atmosphère inerte ou réductrice limite d'ailleurs le danger d'oxydation à la seule action des impuretés contenues dans les gaz.

Enfin nous avons vu que les minerais silicatés n'étaient généralement pas exploités. Leur réduction par le carbone exige en effet une température et un temps de chauffage plus élevés que celle de l'oxyde provenant des blendes ou des carbonates. De même l'électrolyse s'applique à des solutions de sulfates et il est impossible de dissoudre complètement les silicates par l'acide sulfurique dilué. Dans les deux cas les minerais contenant une proportion importante de silicates ne peuvent être utilisés sans modifications importantes du traitement. L'emploi du carbure de calcium permet au contraire de réduire les silicates aussi facilement que les autres minerais.

Nous nous sommes limités à la préparation de petites quantités de métal à cause des dimensions des appareils mais nous espérons continuer ce travail à une échelle plus importante.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bodenstein et Schubart. — *Z. Angew. Chem.*, **11** (1917), 359.
2. Dony-Hénault. — *Chim. et Ind.*, Congrès nº 5, Liége (1931), 130; Belg. P. 359 260 et F. P. 778 852 (1934).
3. Decroly. — *Chim. et Ind.*. **31** (1934), 639.
4. Candea et Kühn. — *Bull. Soc. Chim. Roum.*, **16** (1934), 121.
5. R. S. Dean. — *Amer. Mét. Mark.*, **33** (1931).
6. Maier et Ralston. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **51** (1927), 20; *Journ. Amer. Soc.*, **48** (1927), 2564.
7. K. Friedrich. — D. P. 244 893 (1910).
8. L. Silberstein. — Poln. P. 24 287 (1933).
9. Biewend. — D. P. 81 358 et 24 287 (1933); *Z. Ang. Chem.*, **8** (1895), 356 et **10** (1897), 411.
10. Darmstater. — D. P. 132 205 (1899).
11. Brown Orslerle. — A. P. 742 830 (1903); *Trans. Am. Elek. Soc.*, **8** (1905), 174.
12. M. A. Johnson. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **8** (1905), 183.
13. Peter, P. Alexander. — Amer. P. 2 043 363 (1934).
14. A. van Castel. — D. R. P. 242 842 (1910).
15. R. von Zelewski. — D. R. P. 272 537 (1912).
16. Wittek. — E. P. 1 728 094 (1926).
17. Botolfsen. — *Bull. Soc. Chim.*, [4] (1922), 845.
18. Hackspill et Staehling. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **15** (1914), 532.
19. L. Hackspill et M. L. Jungfleisch. — *C. R.*, **223** (1946), 181.
20. Tafel et Sille. — *Metall u. Erz.*, **27** (1930), 338.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La métallurgie des poudres.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 décembre 1946.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 528, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 620. — 2-1947.